

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19350004

研究課題名 (和文) ラジカル-水錯体生成反応の解明

研究課題名 (英文) Study on the reaction mechanism of the formation of radical-water complex

研究代表者

戸野倉 賢一 (TONOKURA KENICHI)

東京大学・環境安全研究センター・准教授

研究者番号：00230034

研究成果の概要 (和文)：

本研究は、大気化学で重要なヒドロキシペルオキシラジカル ( $\text{HO}_2$ ) およびアルキルペルオキシラジカル ( $\text{RO}_2$ ) の実大気環境下での高感度検出法の開発及びラジカル錯体生成機構の解明を目指した。 $\text{HO}_2$ は紫外、近赤外、中赤外域に吸収がある。紫外の吸収断面積が  $10^{-18}\text{cm}^2$  と非常に強いが、他の分子の干渉が問題となる。本研究では、これまでに行われていない中赤外域での  $\text{HO}_2$  の検出による速度論研究を行った。 $\text{HO}_2$  の  $\nu_3$  振動バンドの吸収による検出を試みるため  $9.4\ \mu\text{m}$  帯の量子カスケードレーザーを光源とした  $\text{HO}_2$  検出を行った。光路長  $40\ \text{cm}$  においても  $10^{12}\ \text{molecules cm}^{-3}$  の高感度で計測できることを確認した。また、水や雰囲気ガスなどの大気との相互作用を調べる上で、吸収の圧力広がり係数を決定し、本計測手法が実大気環境下での  $\text{HO}_2$  の錯体生成反応における速度論研究で有用であることが確認された。 $\text{RO}_2$  については、可視域でのキャビティリングダウン分光法により  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  と  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2$  について反応過程を明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：

Mid-infrared (MIR) absorption spectroscopy has been applied to the detection of the hydroperoxy ( $\text{HO}_2$ ) radical in pulsed laser photolysis combined with a laser absorption kinetics reactor. Conventional detection of the  $\text{HO}_2$  radical uses UV absorption in the range  $220 - 230\ \text{nm}$ , which has strong cross-sections of  $\sigma \approx 10^{-18}\ \text{cm}^2\ \text{molecule}^{-1}$ . This absorption band overlaps other species. Thus, the rovibrational absorption line is preferred for the detection of  $\text{HO}_2$  in experimental studies of such reaction systems. The transition of the  $\nu_3$  vibrational band around  $1065\ \text{cm}^{-1}$  was probed with a quantum cascade laser (QCL). The detection limit of the present experimental setup with an absorption path length of  $40\ \text{cm}$  is estimated to be  $4 \times 10^{12}\ \text{molecules cm}^{-3}$ . MIR absorption detection of the  $\text{HO}_2$  radical using a QCL as a spectroscopic light source is a powerful method in spectroscopic and kinetics studies of the  $\text{HO}_2$  radical. Cavity ring-down spectroscopy has been also applied to the detection of the alkylperoxy ( $\text{RO}_2$ ) radical in pulsed laser photolysis combined with a laser absorption kinetics reactor.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
2008年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：ラジカル反応、レーザー分光、ヒドロペルオキシラジカル

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、対流圏や成層圏での大気化学反応過程で中枢をなす重要な化学種として、ラジカル錯体の重要性が指摘されている。ラジカル錯体は、対流圏オゾンの生成や大気酸化能に影響を与えることが量子化学計算を基にした大気化学反応モデルにより予測されている。近年、対流圏や成層圏での大気化学反応過程で中枢をなす重要な化学種として、ラジカル錯体の重要性が指摘されている。

(2) ラジカル錯体は、対流圏オゾンの生成や大気酸化能に影響を与えることが量子化学計算を基にした大気化学反応モデルにより予測されている。RO<sub>2</sub>ラジカル濃度の実測と大気モデルの間に大きなずれがあるが、その原因の一端として RO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ラジカル錯体の生成が指摘されている。このように、RO<sub>2</sub>反応に関連した RO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ラジカル-水錯体の生成機構の解明は、対流圏・成層圏大気化学を理解する上で重要な課題である。このように、RO<sub>2</sub>反応に関連した RO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O ラジカルラジカル-水錯体の生成機構の解明は、対流圏大気化学を理解する上で新たな重要課題である。

### 2. 研究の目的

(1) これまでのラジカル錯体についての研究は、超音速分子線技術及びレーザー分光法の開発とともに発展し、分光データの結果を基にしてその分子構造について詳細な議論がなされている。大気化学に関連したラジカル錯体については、実大気環境下での直接検出及びその生成機構、反応機構の解明が求められているが、その研究例は限られている。本研究は、このような点を踏まえ、実大気環境下での RO<sub>2</sub>ラジカルおよびそのラジカル錯体の高感度検出法の開発を目指す。

(2) 実大気環境下での RO<sub>2</sub>ラジカルおよびそのラジカル錯体とその生成機構の解明を目指す。特に、対流圏での HO<sub>x</sub>サイクルで重要である HO<sub>2</sub>および雰囲気ガスとの相互作用をターゲットとし、反応速度論的研究により実大気環境下でのラジカル錯体の相互作用を検討することを目的とする。

### 3. 研究の方法

(1) HO<sub>2</sub>ラジカルの高感度検出については、図1に示すレーザー光分解/中赤外レーザー吸収分光装置を新たに作成した。図2に開発

した装置の写真を示す。検出光には、近年開発された量子井戸レーザー (QCL; 出力 30 mW, 線幅 < 0.004 cm<sup>-1</sup>) を用い、検出器には HgCdTe 検出器を用いた。レーザーはペルチェ素子により電的に温調がかけられ、素子温度・印加電流を変化させることで発振波長を制御した。HO<sub>2</sub>生成の前駆体には c-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> / Cl<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> 混合気を用い生成した。

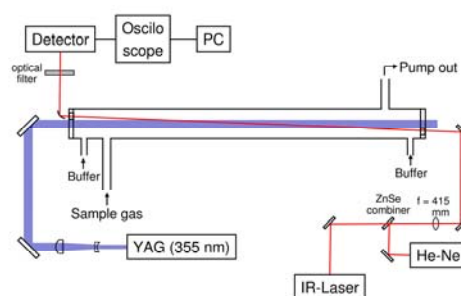


図1 レーザー光分解/中赤外レーザー吸収分光装置

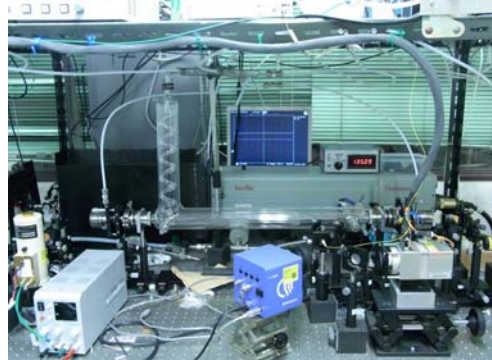


図2 開発した装置

(2) RO<sub>2</sub>については、C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>ラジカルに着目し、レーザー光分解/キャビティリングダウン分光法を用いて、可視吸収スペクトルの測定および反応追跡を行った。

### 4. 研究成果

(1) c-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>/Cl<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 混合気に 355 nm の YAG レーザーを照射し、光照射後 200 - 400 μs のシグナルを積分することにより HO<sub>2</sub> の ν<sub>3</sub> バンドの中赤外吸収スペクトルを得た。図2に得られたスペクトル、および HITRAN データベースの吸収ピークを示す。ピーク位置と強度は ITRAN データベースと良い一致を示している。このことから 40 cm という短い光路長においても 高感度に HO<sub>2</sub> の吸収を観測できることが確認された。

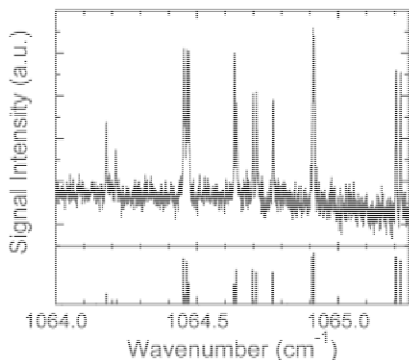


図2 HO<sub>2</sub>のν<sub>3</sub>バンドの吸収スペクトル

(2) 中赤外域のHO<sub>2</sub>のν<sub>3</sub>バンドについての  
大気ガスとの相互作用における圧力広がり  
について検討を行った。1065.2 cm<sup>-1</sup> 付近の  
13<sub>1,13</sub>←14<sub>1,14</sub> 吸収線について圧力を10、20、  
30、40 torr に変化させてスペクトルを測  
定することで圧力広がり係数の評価を行っ  
た。図3に一例として10 torr で測定した  
スペクトルおよびVoigt 関数によるフィッ  
ティングの結果を示す。HO<sub>2</sub>は二重項である  
ためスピン状態により分裂した準位によ  
る近接した二つのピークが確認できる。フ  
ィットングの際にドップラー幅 (HWHM)  
は298 Kにおける熱平衡分布から0.00114  
cm<sup>-1</sup>に固定している。フィッティングで得  
られたローレンツ幅を圧力に対してプロッ  
トしたものを図4に示す。線形フィッテ  
ィングの傾きからそれぞれのピークのN<sub>2</sub>  
による圧力広がり係数を0.00997±0.0045、  
0.0948±0.0048 cm<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>と決定した。ν<sub>3</sub>  
バンドの圧力広がりに関するデータは、本  
研究が初めての報告である。

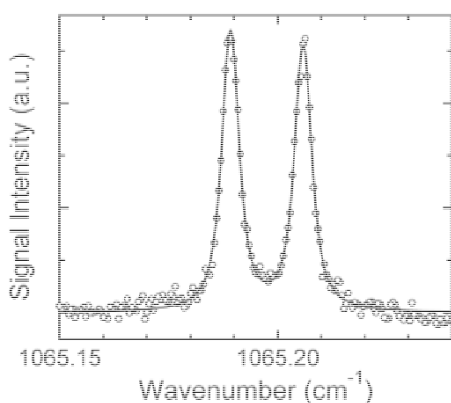


図3 10 torr におけるHO<sub>2</sub>の吸収スペクトルおよび  
Voigt 関数によるフィッティング

本装置におけるHO<sub>2</sub>ラジカルの検出限界は、

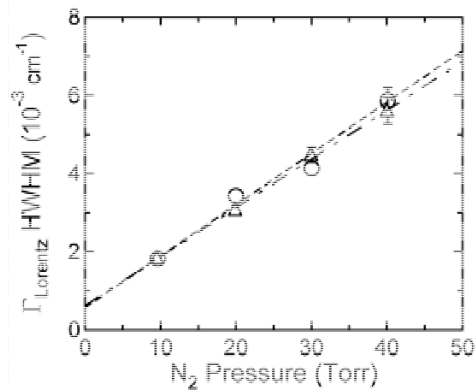


図4 ローレンツ幅の圧力依存

2×10<sup>12</sup> molecule cm<sup>-3</sup>程度と見積もられた。  
このことから光路長10 m程度の多重反射セ  
ルを用いた場合は、検出限界は1×10<sup>11</sup>  
molecule cm<sup>-3</sup>程度となり、中赤外吸収分光法  
がHO<sub>2</sub>検出の強力な手段であることが分か  
った。図5に密度汎関数法により計算した  
HO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系のポテンシャルエネルギー図を  
示す。このようなHO<sub>2</sub>ラジカルと水や雰  
囲気ガスなどの相互作用を調べる上にお  
いても、本計測手法が実大気環境下での  
HO<sub>2</sub>の錯体生成反応における速度論研  
究で有用であることが確認された。

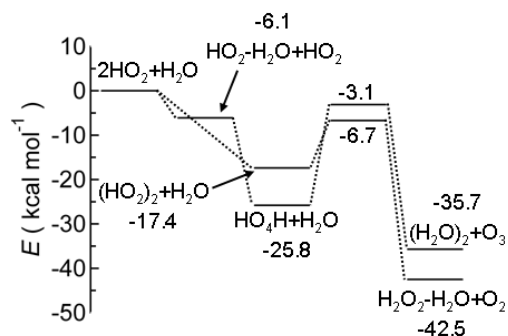


図5 HO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系のポテンシャルエネルギー図

(3) C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> + O<sub>2</sub> 反応機構を可視キャ  
ビティリングダウン分光法および量子化学  
計算により検討した。C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> + O<sub>2</sub> 反応にお  
いては、実験およびRRKM計算及び支配方  
程式解析から各反応速度定数の圧力依存  
性を検討した結果、C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>生成反応は  
数百Torr以上で主要な反応となること  
がわかった。C<sub>6</sub>H<sub>7</sub> + O<sub>2</sub> 反応にお  
いては、大気圧の条件下においても  
C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>は生成されず、HO<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>  
が主要な反応過程であることが分か  
った。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に  
は下線)

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

- ① H. Chishima, M. Koshi, K. Tonokura, Pressure dependence of vinylperoxyl radical formation in the reaction of vinyl radical with molecular oxygen, Chem. Lett. 査読有, 38, 2009, 1150-1151.
- ② Y. Shiga, M. Koshi, K. Tonokura, Kinetics of the cyclohexadienyl radical self-reaction and oxidation reaction using cavity ring-down spectroscopy, Chem. Phys. Lett. 査読有, 470, 2009, 35-38 .
- ③ 戸野倉賢一、川崎昌博、キャビティーリングダウン分光法による微量物質検出、ぶんせき、査読無、391、2007、336-340.

〔学会発表〕 (計 4 件)

- ① 宮野俊、戸野倉賢一、赤外分光法を用いたHO<sub>2</sub>ラジカルの反応追跡、第47回燃焼シンポジウム、2009年12月2日、札幌コンベンションセンター (北海道) .
- ② S. Miyano, K. Tonokura, Kinetics Study of the HO<sub>2</sub> radical using Mid-infrared spectroscopy, 26<sup>th</sup> Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2010, June 2<sup>nd</sup>, Hiroshima University.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.tonokura.esc.u-tokyo.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

戸野倉 賢一 (TONOKURA KENICHI)  
東京大学・環境安全研究センター・准教授  
研究者番号：00230034

### (2) 研究分担者

富田 賢吾 (TOMITA KENGO)  
東京大学・環境安全本部・助教  
研究者番号：70422459